PARAFIN UGLEVODORODLARI OKSIDLANISH KINETIKASIGA TURLI OMILLAR TA'SIRI

PhD. Fozilov.H.S.

Buxoro muhandislik-texnologiya instituti

Annotatsiya. Parafin uglevodorodlarni oksidlanish kinetikasiga turli omillar (harorat, dastlabki moddalar nisbati, kislorod konsentratsiyasi va yutilishi, havo oqimi tezligi) ta'siri aniqlandi. Mahalliy ikkilamchi xomashyo parafinlarni 120-170^{o}C haroratlar oralig'ida borat kislotasi ishtirokida havo kislorodi ta'sirida oksidlaganda gidroksil guruhi soni ortish tezligi 8-10 martaga kamayadi.

Tayanch so'zlar: parafin uglevodorod, normal parafin, moylovchanlik xususiyati, dizel yoqilg'isi, yuqori yog'spirtlar, yoqilg'i ta'minoti tizimi, tirnalma dog'lar, ishqalanish, abraziv tirnalish, dizel yoqilg'isi qo'shimchalari, tirnalishni kamaytirish.

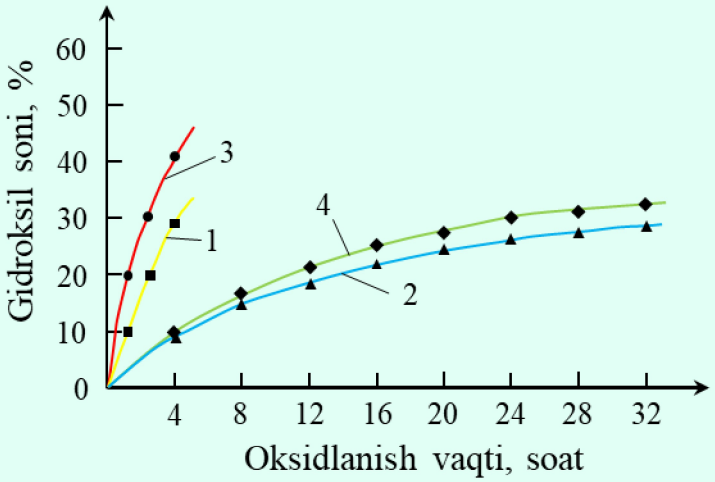
Аннотация. Установлено влияние различных факторов (температуры, соотношения исходных веществ, концентрации и поглощения кислорода, скорости воздушного потока) на кинетику окисления парафиновых углеводородов. При окислении отечественных парафинов вторичного сырья под действием кислорода воздуха в присутствии борной кислоты в диапазоне температур 120-170 °C скорость увеличения числа гидроксильных групп снижается в 8-10 раз.

Ключевые слова: парафиновый углеводород, нормальный парафин, смазывающая способность, дизельное топливо, высшие жирные спирты, система подачи топлива, пятна царапин, трение, абразивные царапины, присадки к дизельному топливу, уменьшение царапины.

Annotatsiya. The influence of various factors (temperature, ratio of starting substances, concentration and absorption of oxygen, air flow rate) on the kinetics of oxidation of paraffin hydrocarbons was determined. When raw materials of local secondary paraffins are oxidized under the influence of atmospheric oxygen in the presence of boric acid in the temperature range of 120-170°C, the rate of increase in the number of hydroxyl groups decreases by 8-10 times.

Key words: paraffin hydrocarbon, normal paraffin, lubricity, diesel fuel, higher fatty alcohols, fuel supply system, scratch marks, friction, abrasive scratches, diesel fuel additives, reducing scratches.

Yuqori yog' spirtlarning hosil bo'lish tezligi normal parafin uglevodorodlarning havodagi molekulyar kislorod va borat kislotasi ishtirokidagi jarayonining haroratiga bog'liq bo'lib, mahalliy ikkilamchi xomashyo parafinlarni 120-170°C haroratlar oralig'ida katalizatorsiz borat kislotasi ishtirokida havo kislorodi ta'sirida oksidlaganda gidroksil guruhi soni ortish tezligi 8-10 martaga kamayadi (1-rasm).



1-rasm. Turli haroratda parafin uglevodorodlarning katalizatorsiz borat kislotasi ishtirokida oksidlanganda gidroksil va efir guruhlarini hosil bo‘lishini vaqtga bog‘liqligi:

1-170°C da oksidlangan parafinda hosil bo‘lgan gidroksil guruhi soni;

2-120°C da oksidlangan parafin uglevodorodlaridan hosil bo‘lgan gidroksil guruhi soni;

3-170°C da oksidlangan parafinning efir guruhi soni;

4-120°C da oksidlangan parafinning efir guruhi soni.

Agar harorat 120°C dan kamaytirilsa oksidlanish jarayoni sezilarli darajada sekinlashadi, ammo oksidlanish mahsulotlarni spirtlar va karbonil birikmalar nisbati (1:1,27) deyarli o‘zgarmaydi.

Shuning uchun, ko‘p miqdordagi birlamchi oksidlanish mahsulotlarining tez to‘planishini va jarayonning yuqori tezligini taminlash uchun parafin oksidlanishining boshlang‘ich harorati 120-125°C bo‘lgan o‘zgaruvchan harorat rejimini tavsiya etish kerak, keyin uning intensivligiga qarab harorat soatiga 2-5°C ga kamaytirib eng sifatli yuqori yog‘ spirtlari olinadi

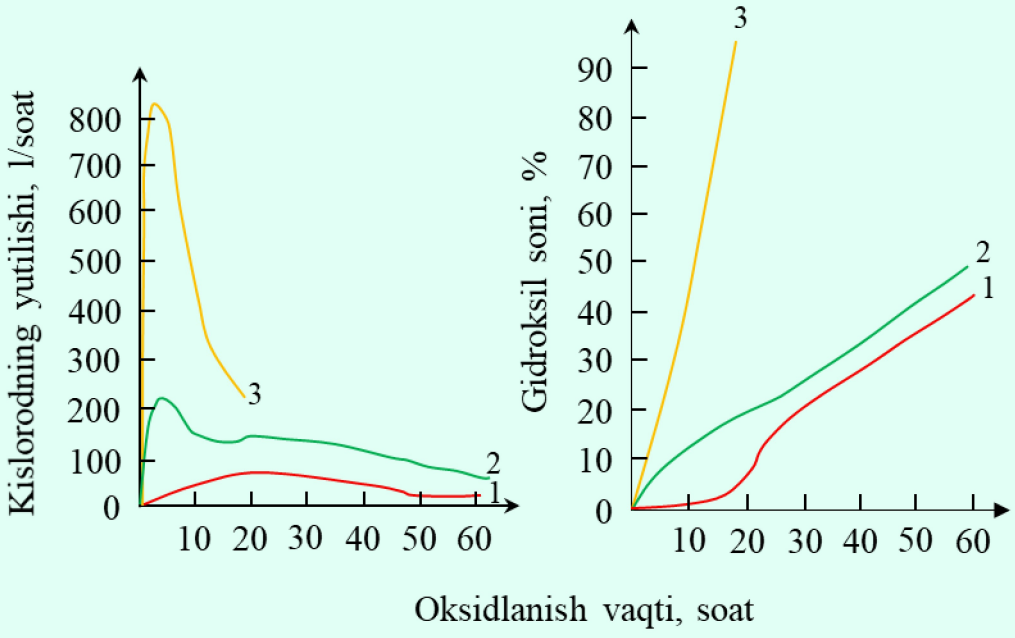
Parafin uglevodorodlarning havo tarkibidagi kislorod bilan oksidlanishi geterogen jarayondir, uning tezligiga harorat, uglevodorodlar va kislorod konsentratsiyasi va uning suyuqlikka diffuziyalanish tezligi ta’sir qiladi. Oksidlanish jarayoni sharoitida oksidlangan aralashmadagi parafinning konsentratsiyasi oksidlanish tezligiga sezilarli ta’sir ko‘rsatmaydi. Eritilgan holatdagi kislorod konsentratsiyasi oksidlanish darajasiga ham, hosil bo‘lgan mahsulot sifatiga ham ta’sir qiladi. Yuqori yog‘ spirtlarigacha parafin oksidlanishining suyuq fazali jarayonida butun jarayon davomida kislorodni yutilish tezligi bir xil emas va har xil rejimlarda yutilish maksimal darajasi turlichadir. [1; 300-306 b].

Katalizatorsiz oksidlanish jarayonida harorat qancha yuqori bo‘lsa (120-160°C oralig‘ida), yutilgan kislorod miqdori shunchalik ko‘p bo‘ladi va u spirtlar emas, balki tarkibida kislorod bo‘lgan boshqa mahsulotlar hosil bo‘lishiga ko‘proq sarflanadi.

Tozalangan parafin katalizatorsiz katta miqyosda 105-125°C da oksidlanganda, kislorod yutilishi birinchi karbonilli mahsulotlarning hosil bo‘lishidan oldin boshlanadi va spirtlar hosil bo‘lishining eng yuqori tezligiga mos keladigan maksimal darajaga yetadi (2-rasm, egri chiziq 1). Dastlabki va qaytuvchi parafinlar (1:2) aralashmasining oksidlanish jarayonida kislorodni yutilishi zudlik bilan intensiv ravishda boshlanadi va reaksiya boshlangandan keyin maksimal 3-4 soatda, yana spirtli mahsulotlarning to‘planishi eng yuqori tezlikda sodir bo‘ladi (egri chiziq 2). Ammo yutilgan kislorod miqdori oksidlanish uchun beriladigan havo tarkibida 20% dan oshmaydi. Oldindan 0,2% borat kislotasi qo‘shilgandan keyin bir xil aralash oksidlanganda, kislorodni qabul qilish boshidanoq intensiv ravishda boshlanadi. Kislorodni yutilish tezligining egri chizig‘i keskin maksimaldan o‘tadi va tezda pasayadi (egri chiziq 3). Havodan yutilgan maksimal kislorod miqdori katalizatorsiz oksidlanish vaqtidan 4 baravar ko‘p va 80% ga etadi, 20 soat davomida spirtlarning to‘planishi doimiy tezlikda davom etadi (1 soatiga 2,0-2,3%) [2; 307-311 b]

Katalizatorsiz oksidlanishda faqat taxminan 1/3 yutilgan kislorod kislotali mahsulotlarni hosil qilish uchun, qolgan qismi esa boshqa kislorodli birikmalar hosil qilish uchun ishlatiladi. Faol eruvchan borat kislotasi ishtirokida, yutilgan kislorodning asosiy qismi (80,5% gacha) spirtlar hosil bo‘lishiga sarflanadi.

Shuning uchun, faol borat kislotasi ishtirokida tezkor reaksiya paytida oksidlovchi uglevodorodlarga reaksiya uchun zarur bo‘lgan kislorod miqdorini yetkazib berishni taminlash juda muhimdir.



2- rasm. Turli qo‘shimchalar ishtirokida parafinlar oksidlanish jarayonida yutilgan kislorod miqdori va oksidanning gidroksil guruhi soni o‘zgarishi:

1-dastlabki parafin; 2-dastlabki parafin+qaytarilgan;

3- dastlabki parafin + qaytarilgan + borat kislotasi.

Sintetik yog‘ spirtlarini tebratuvchi kolonnalarda ishlab chiqarish jarayonida suyuq fazada oksidlangan parafin molekulalariga kislorod etkazib berish birinchi navbatda uning diffuziyalanish tezligi bilan bog‘liq. Reaksiya hajmi birligida (k) diffuziya paytida uzatilgan kislorod miqdori kolonnadagi (w) havoning chiziqli tezligi va undagi o‘rtacha kislorod konsentratsiyasining funksiyasi (s) hisoblanadi:
Gaz fazasidagi o‘rtacha kislorod konsentratsiyasi oksidlovchi mahsulot qatlamining balandligiga bog‘liq: reaktor qancha kichik bo‘lsa, u shunchalik katta bo‘ladi. Amaliy ma’lumotlar shuni ko‘rsatadiki, apparatning kattaligiga qarab konsentratsiyaning o‘zgarishi katta ahamiyatga ega emas, chunki oksidlanishda atigi 40-45%, ba’zida esa oksidlanishda taxminan 20% kislorod ishlatiladi. Havoning chiziqli tezligi kislorod uzatilish tezligi konstantasining qiymati va fazalarni ajralish yuzasi o‘lchamini belgilaydi va shuning uchun oksidlangan parafin molekulalariga kislorod etkazib berish maqbul sharoitlarni yaratish uchun hal qiluvchi omil hisoblanadi.

Oksidlanish reaksiyasining tezligi va tebranuvchi kolonnadagi havo harakatining tezligi o‘rtasidagi bog‘liqlik parafin oksidlanish misolida keltirildi va yumshoq parafinni yuqori yog‘ spirtlarigacha oksidlash vaqtida tasdiqlandi (1-jadval). Suyuq fazada tez oqadigan oksidlanish jarayonini yaratish va uni boshqa ko‘lamda ko‘paytirish uchun modullashtirishda aniqlangan tebranuvchi kolonnalarda chiziqli havo tezligini saqlash kerak. Havoning solishtirma sarfi muhim rol o‘ynamaydi [3; 1056-1060 p].

Laboratoriya sharoitida suyuq fazali oksidlanish jarayonini amalga oshirishda, ayniqsa, oddiy trubka va g‘ovakli shisha filtr orqali havo taminotini taqqoslashda havoning dispergirlash darajasi katta ahamiyatga ega. Barboter (tebratuvchi) joylashgan zonaning balandligi umumiy hajmga nisbatan kichik bo‘lgan apparatlar uchun havoning purkalish darajasi juda kichik rol o‘ynaydi, chunki oksidlangan massaning asosiy hajmida kichik pufakchalar kattaroqlarga birlashadi.

Shunday qilib, faol borat kislotasi ishtirokida parafinni suyuq fazali oksidlanish jarayonida sifati yuqori yog‘ spirtlarini olish uchun yetarli miqdordagi havo kislorodi bilan taminlash kerak, bu esa har qanday o‘lchamdagi qurilmada 0,1 m/sek darajadagi chiziqli tezlikni saqlab turish orqali amalga oshiriladi. Havo chiziqli tezligining sezilarli darajada ortishi bilan reaksiya mahsulotlarining nisbati o‘zgarmasdan qoladi, ammo havo bilan chiqadigan gazlar miqdori keskin ortadi.

1- jadval

Parafin uglevodorodlarni oksidlash jarayonida havo chiziqli tezligining oksidant tavsifiga bog‘liqligi

Ustun	Yuklash, t	Havoning chiziqli tezligi,	Havoning nisbiy sarfi $m^3/(t•soat)$	Davomiyligi, soat	Oksidan tavsifi		
					gidroksil soni 1 gr uchun mg KOH	Efir soni 1 gr uchun mg KOH	Karbonil soni 1 gr uchun mg KOH
Sanoatda	30,2	0,095	59,0	18,5	68,6	56,5	4,9
Tajribada	0,1	0,015	60,0	34,3	69,9	48,6	2,6
Tajribada	0,1	0,094	382,0	18,3	69,2	54,6	4,1
Laboratoriyada	$2•10^{-4}$	0,093	60,0	30,0	23,1	35,2	1,0
Laboratoriyada	$2•10^{-4}$	0,094	1725,0	16,3	70,2	54,3	5,1

Havoda kislorod miqdorining toza kislorodga qadar ko‘payishi reaksiya tezligiga ta’sir qiladi, lekin tarkibiy qismlarning nisbatini o‘zgartirmaydi va barbataj jarayonida oxirgi mahsulotlarning tarkibiga ta’sir qilmaydi. Bosimning ko‘tarilishi tufayli kislorodning diffuziya sharoitining yaxshilanishi oksidlanish darajasini sezilarli darajada oshirmaydi, garchi havo kislorodining eruvchanligi bosim bilan deyarli mutanosib va mahsulot sifatiga salbiy ta’sir qiladi.

Suyuq fazada parafin oksidlanishini kuchaytirishning eng istiqbolli usuli bu keskin oshirish va uni doimiy ravishda yangilab turish orqali atmosfera kislorodi bilan ta’sirlashish uchun yangi, yanada qulay sharoitlarni yaratishdir, bu esa kislorodning yutilish tezligini ancha oshiradi. Bu uchun ko‘pikli qurilmalardan foydalanish mumkin, ichi bo‘sh mikserlar va boshqalar bilan ko‘pikli rejimda pufakchalar harakatining xarakteri pufakchadagidek Arximed kuchlari bilan emas, balki barbotajning bir zumda yangilanishini taminlovchi gazning kinetik energiyasi bilan belgilanadi. Amalda ko‘pikli rejimni yaratish uchun apparatning ichi bo‘sh qismida gaz tezligi 0,8-4,0 m/sek oralig‘ida bo‘lishi lozim. Gazning yuqori tezligiga qaramay, ko‘pikli apparatning qarshiligi kichik, ularning qurilmasi oddiy, ammo katta hajmlar talab qilinadi. Oksidlanish apparati samaradorligini belgilovchi asosiy omil bu uning birlik hajmining unumdorligi; shuning uchun ko‘pikli apparatning hajmini ko‘piklash apparati bilan taqqoslaganda ko‘payishi oksidlanish reaksiyasining umumiy tezligiga mos keladigan tegishli o‘sishi bilan qoplanishi lozim. Uzoq vaqt davomida yuqori harorat va kislorod ta’sirida oksidlanish mahsulotlarining tarkibiga salbiy ta’sir qiladi. [4; 524-528 b].

Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati:

1. Фозилов С.Ф., Ғайбуллаева А.Ф., Фозилов Ҳ.С., Давронова Ф.Л.. Парафин углеводородларни оксидлаш маҳсулотларини гидрогенлаш билан

бирламчи ёғ спиртларни олиш. SCIENCE AND EDUCCATION. Scientific journal. ISSN 2181-0842. Volume 3, ISSUE 10. October 2022. 300-306 p.

2. Фозилов С.Ф., Ғайбуллаева А.Ф., Фозилов Ҳ.С., Давронова Ф.Л.. Синтетик ёғ кислоталарни тўғридан-тўғри гидрогенлаб С10-С16 бирламчи спиртларини олиш. SCIENCE AND EDUCCATION. Scientific journal. ISSN 2181-0842. Volume 3, ISSUE 10. October 2022. 307-311 p.

3. Фозилов С.Ф., Латипов Х.Р., Ахмедова О.Б., Нуруллева З.В., Фозилов Ҳ.С. Синтез и изучение многофункциональных присадок на основе местного вторичного сырья для улучшения смазывающих свойств дизельных топлив//Dynamics of the development of world science, Abstracts of V international Scientific and practical conference January 22-24 Vancouver, Canada, 2020.1056-1060 p.

4. Фозилов Х.С., Фозилов С.Ф., Ғайбуллаева А.Ф. Иккиламчи парафин углеводородларни оксидлаш маҳсулотларни гидрогенлаш билан бирламчи ёғ спиртларни олиш//Бухоро муҳандислик-технология институти «Озиқ-овқат маҳсулотлари ишлаб чиқаришда илм-фан ва инновацион технологиялар» мавзусидаги Халқаро илмий-амалий конференцияси. 2022 йил 21-22 октябрда. 524-528 б.